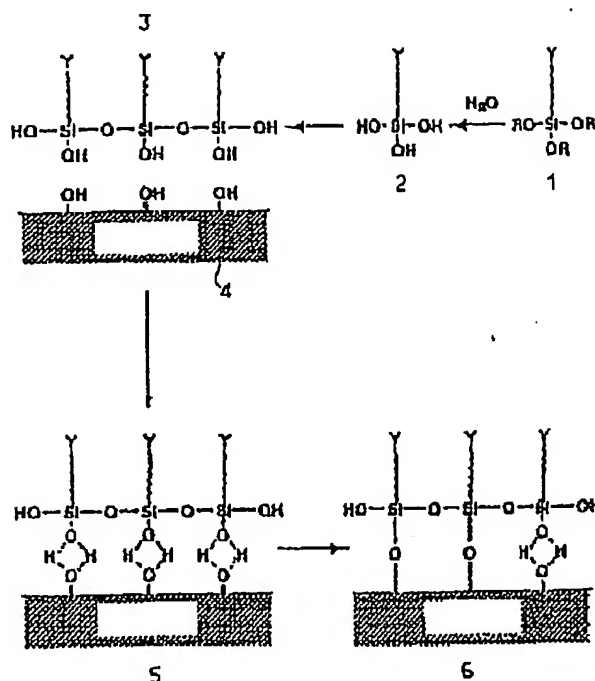


## Patent Abstracts of Japan

APPLICATION DATE : 25-12-92  
APPLICATION NUMBER : 04346028

INVENTOR : OBARA MINORU;

TITLE : SPACER FOR LIQUID CRYSTAL  
DISPLAY ELEMENT, LIQUID CRYSTAL  
DISPLAY ELEMENT, AND ITS  
PRODUCTION



**CONSTITUTION:** This spacer for a liquid crystal display element is obtd. by coating the surface of plastic fine spheres 4 with films of an org. silane compd. expressed by formula  $\text{RSiX}_3$  (wherein R is alkyl group of 1-21 carbon number, X is halogen or alkoxy group of 1-4 carbon number). These fine spheres 4 are obtd. by polymn. of monomers having ethylene unsatd. groups and have monomers having two or more ethylene-type unsatd. groups as the structural component. This spacer is directly scattered on an electrode substrate or dispersed in a dispersion medium consisting of freon or a water-base dispersion medium containing alcohol, and then applied on an electrode substrate to form a spacer.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-11719

(43)公開日 平成6年(1994)1月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1339	5 0 0	8302-2K		
1/13	1 0 1	9315-2K		

審査請求 未請求 請求項の数5(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-346028

(22)出願日 平成4年(1992)12月25日

(31)優先権主張番号 特願平4-13853

(32)優先日 平4(1992)1月29日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000198798

積水フラインケミカル株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 山田 都一

滋賀県栗太郡栗東町小柿405-9

(72)発明者 小原 実

京都府乙訓郡大山崎町円明寺西法寺2-30

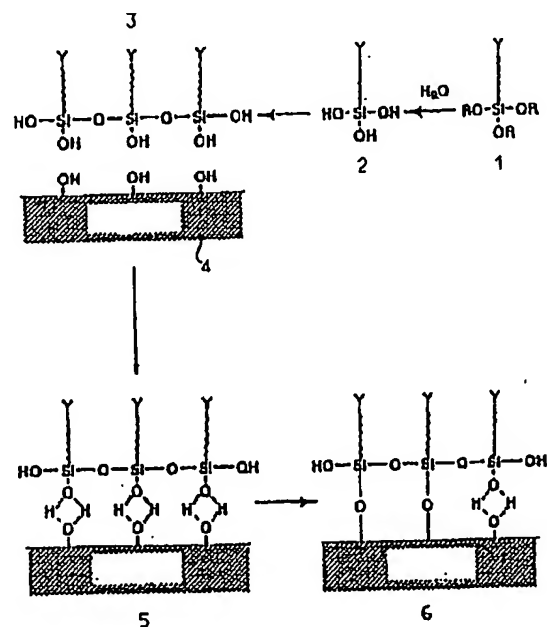
(74)代理人 弁理士 大西 浩

(54)【発明の名称】 液晶表示素子用スペーサー、液晶表示素子及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 液晶とスペーサーの界面における液晶分子の異常配向を防止し得る液晶表示素子用スペーサー及びこのスペーサーを用いて液晶表示素子を得る。

【構成】 エチレン性不飽和基を有する単量を重合させて得られる微球体であって、二個以上のエチレン性不飽和基を有する単体を構成成分とするプラスチック微球体の表面に、一般式 $\text{R-SiX}_3$ （但し、Rは炭素数1～21のアルキル基、Xはハロゲン又は炭素数～4のアルコキシ基である）で表される有機シラン化合物から得られた被膜を形成して液晶表示素子用スペーサーを得る。このスペーサーをそのまま電極基板上に散布するか、或いはフロン（商品名）からなる分散媒や、好ましくはアルコールを含有する水性分散媒に分散させて電極基板上に散布し、スペーサーを形成する。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得られるプラスチック微球体であって、二個以上のエチレン性不飽和基を有する単量体を構成成分として少なくとも5重量%含有するプラスチック微球体の表面に、一般式 $RSiX_3$ （但し、Rは炭素数1~21のアルキル基、Xはハロゲン原子又は炭素数1~4のアルコキシ基である）で表される有機シラン化合物から得られた被膜が形成されていることを特徴とする液晶表示素子用スペーサー。

【請求項2】 エチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得られるプラスチック微球体であって、二個以上のエチレン性不飽和基を有する単量体を構成成分として少なくとも5重量%含有するプラスチック微球体の表面に、一般式 $RSiX_3$ （但し、Rは炭素数1~21の直鎖アルキル基、Xは塩素原子、臭素原子、メトキシ基及びエトキシ基のうちいずれか一つである）で表される有機シラン化合物から得られた被膜が形成されていることを特徴とする液晶表示素子用スペーサー。

【請求項3】 2個以上のエチレン性不飽和基を有する単量体が、YメチロールアルキルZ（メタ）アクリレート（但し、Y及びZは、 $Y \geq Z \geq 2$ の条件を満たす整数）、ポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリアリル（イソ）シアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート及びジアリルアクリルアミドのうち少なくとも一種である請求項1又は2記載の液晶表示素子用スペーサー。

【請求項4】 請求項1又は2又は3記載の液晶表示素子用スペーサーを用いた液晶表示素子。

【請求項5】 請求項1又は2又は3記載の液晶表示素子用スペーサーをアルコールを含有する水性分散媒に分散させて電極基板上に散布し、電極基板上にスペーサーを形成することを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液晶分子の異常配向を防止することができる液晶表示素子用スペーサー、液晶表示素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示素子は、一般に配向層を形成した透明電極基板をスペーサーを介して所定の間隙に対向配置して周辺をシールし、その間隙に液晶を注入し封止して製造される。スペーサーは、電極基板間の間隙を均一にするために必要である。

【0003】 この種の液晶表示素子において、スペーサーの近傍で液晶分子の異常配向が起こると、液晶表示素子の画面上で明点又は暗点（これ等がスペーサー間で互いにつながって、あたかも白い線が多く連結しているように見えることがあり、これはディスクリネーション線

と呼ばれる）が生じ、画面の表示品質が低下する。特に、スパーツイスト（STN）型液晶表示素子においては、この現象が起こりやすい。

【0004】 液晶分子とスペーサーとの界面において、液晶分子の垂直配向を充分に行わせることができれば、上記の明点又は暗点を消去することができ、その結果、液晶表示素子の表示品質を飛躍的に向上させることが可能となる。

【0005】 液晶分子とスペーサーとの界面における液晶分子の水平配向を起らないようにし、かつ液晶分子の垂直配向を促進するための方法がいくつか提案されている。例えば、特開昭64-59212号公報、特開平2-297523号公報には、ガラスファイバー、シリカ、アルミナ等のスペーサーの表面を、有機シラン化合物（シランカップリング剤）で処理することにより、液晶分子を垂直配向させる方法が提案されている。

【0006】 しかし、上記従来方法では、液晶分子を垂直配向させるには不十分である。有機シラン化合物でスペーサーの表面処理を行って、液晶分子の異常配向を低減させる場合、スペーサー自体の材質や有機シラン化合物の構造を解明することが極めて重要で、これ等の組み合わせを考慮しないで、単にスペーサーに有機シラン化合物を使用しても液晶の異常配向を低減する効果は期待できない。従来方法ではこの点が全く不明のまま残されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題を解決するものであり、その目的とするところは、液晶分子を垂直配向させることにより、液晶分子とスペーサーとの界面における液晶分子の異常配向を防止することができる液晶表示素子用スペーサー、液晶表示素子及びその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明では、エチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得られるプラスチック微球体であって、二個以上のエチレン性不飽和基を有する単量体を構成成分として少なくとも5重量%含有するプラスチック微球体の表面に、一般式 $RSiX_3$ （但し、Rは炭素数1~21のアルキル基、Xはハロゲン原子又は炭素数1~4のアルコキシ基である）で表される有機シラン化合物から得られた被膜が形成された液晶表示素子用スペーサーを作製する。そして、この液晶表示素子用スペーサーを用いて液晶表示素子を作製する。

【0009】 本発明に使用するプラスチック微球体は、エチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得られるプラスチック微球体であって、二個以上のエチレン性不飽和基を有する単量体を構成成分として少なくとも5重量%含有する。

【0010】 二個以上のエチレン性不飽和基を有する単

3

量体としては、主に下記の①～④に挙げる単量体等が用いられる。これ等の単量体は、一種或いは二種以上を混合して用いてもよい。

【0011】①YメチロールアルキルZ（メタ）アクリレート（但し、Y及びZは、 $Y \geq Z \geq 2$ の条件を満たす整数）で、例えばテトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0012】②ポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートで、例えばポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、③トリアリル（イソ）シアヌレート、トリアリルトリメリテート等、④ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド等が挙げられる。

【0013】これ等の単量体は、構成成分として少なくとも5重量%含有するものであって、二個以上のエチレン性不飽和基を有する単量体のみを構成成分とするものでもよい。その他のエチレン性不飽和基を有する単量体を構成成分として含有する場合は、主にスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系単量体、メチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル等が用いられる。これ等の単量体は、一種或いは二種以上を混合して用いてもよい。

【0014】本発明に用いるプラスチック微球体は、上述のエチレン性不飽和基を有する単量体を、公知の方法によりラジカル重合開始剤の存在下で水性懸濁重合することにより製造することができる。こうして得られる微球体は、直径が0.1～1000 $\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく、1～100 $\mu\text{m}$ の範囲が特に好ましい。なお、微球体は必要に応じて着色されていてもよい。着色剤としては、カーボンブラック、分散染料、酸性染料、塩基性染料、金属酸化物等が用いられる。

【0015】また、本発明に用いる有機シラン化合物は、一般式 $\text{RSiX}_3$ （但し、Rは炭素数1～21のアルキル基、Xは塩素原子、臭素原子及び炭素数1～4のアルコキシ基である）で表される。Xは加水分解により微球体の表面に結合するもので、アルコキシ基の炭素数が4を越えるものは、反応性が悪く、また工業的にも製造しにくい。特に、Xは塩素原子、臭素原子、メトキシ基及びエトキシ基のうちいずれか一つであることが好ましい。

【0016】炭素数1～21のアルキル基Rは、液晶分子が微球体の表面に対して垂直に配向するのを促進させるもので、アルキル基の炭素数が21を越えるものは、

4

アルキル基の部分が曲がりやすくなって効果が小さく、また工業的にも製造しにくい。特に、Rは炭素数2～11の分岐のない直鎖アルキル基であるとき、その効果が最も大きい。

【0017】上記の有機シラン化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルメプトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロピキシシラン、プロピルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリブトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘブチルトリメトキシシラン、ヘブチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン等のトリアルコキシ化アルキルシランが挙げられる。

【0018】また、トリハロゲン化アルキルシランとしては、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、プロピルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、ペンチルトリクロロシラン、ヘブチルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ノニルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、ドデシルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン等、及びメチルトリプロモシラン、エチルトリプロモシラン、プロピルトリプロモシラン、ブチルトリプロモシラン、ペンチルトリプロモシラン、ヘブチルトリプロモシラン、ヘキシルトリプロモシラン、オクチルトリプロモシラン、ノニルトリプロモシラン、デシルトリプロモシラン、ドデシルトリプロモシラン、オクタデシルトリプロモシラン等のトリハロゲン化アルキルシランが挙げられる。

【0019】このような有機シラン化合物は、単独或いは二種以上を混合して使用される。これ等の有機シラン化合物の使用量は、プラスチック微球体1重量部に対して、一般に0.001～10重量部、好ましくは0.0051～1重量部である。

【0020】本発明の液晶表示用スペーサーは、例えば、上述の有機シラン化合物を適当な溶剤に溶解し、その溶液にプラスチック微球体を浸漬して加熱する。その後、この処理されたプラスチック微球体を濾過して集め、これを加熱することにより乾燥させて、プラスチック微球体の表面に有機シラン化合物による被膜を形成す

50

る。

【0021】有機シラン化合物の溶剤としては、有機シラン化合物を溶解でき且つ有機シラン化合物と反応する活性水素を有しない溶剤が好ましい。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤及びヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族系溶剤、及びアルコールやアルコールと水との混合溶剤を用いることができる。

【0022】特に、トリアルコキシル化アルキルシランの場合には、トリハロゲン化アルキルシランより反応性が低いので、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコールと水との混合溶剤が好適である。この場合、アルコールと水との混合比は重量比で1:0.01~1:0.5が好ましく、さらに好ましくは1:0.05~1:0.3である。また、プラスチック微球体に対する溶剤の使用量は、微球体1重量に対して1~100重量部が好ましく、さらに好ましくは3~20重量部である。

【0023】加熱乾燥時の加熱温度は、通常60~250℃、好ましくは80~180℃であり、加熱時間は、通常30分~10時間、好ましくは1~3時間の範囲である。

【0024】なお、プラスチック微球体とその表面に形成される被膜との接着性を上げるため、及び比較的薄い被膜を微球体の表面に均一に形成するために、微球体と被膜との間にチタン酸化物層を設けてもよい。このチタン酸化物層は、例えば、有機チタネート化合物を用いて形成することができる。

【0025】有機チタネート化合物としては、例えば、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトロブトキシチタン、テトラベントキシチタン、テトラヘキソキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、テトラデシアルコキシチタン、テトラステアロキシチタン、ジプロポキシビス(トリエタノールアミナト)チタン、ジヒドロキシビス(ラクタト)チタン、チタニウム(アセチルアセトナト)チタン、ジブトキシビス(トリエタノールアミナト)チタン等が使用される。

【0026】有機チタネート化合物を用いてチタン酸化物層を形成するには、先ず、この有機チタネート化合物を溶剤に溶解させ、得られた溶液を微球体の表面に塗布する。その後、有機チタネート化合物が空気中の水分と反応して加水分解することにより、チタン酸化物層を形成する。溶剤としては、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、トリクレン、フロン(商品名)等が挙げられる。

【0027】有機チタネート化合物を、プラスチック微球体に塗布する方法としては、有機チタネート化合物の溶液中に微球体を浸漬させ、十分に混合しながら、溶剤を蒸発させる方法が好適である。溶剤を蒸発させた後、

60~150℃で加熱することが好ましい。

【0028】プラスチック微球体の表面のチタン酸化物量は、チタン換算量で、微球体の表面積1m<sup>2</sup>当たり0.01~500mgの範囲が好ましく、0.1~100mgの範囲が好ましい。チタン酸化物量が少ないと接着性の改善効果があまりなく、逆に多くなるとスパーサーの電気抵抗が低下する。

【0029】プラスチック微球体の表面に、有機シラン化合物(例えば、トリアルコキシル化アルキルシラン)による被膜を形成する際の反応の模式を図1に示す。まず、有機シラン化合物1のアルコキシ基が加水分解されて置換シラノール2が生成する。

【0030】次に置換シラノール2が縮合して縮合体3を形成する。縮合体3の水酸基は、プラスチック微球体4の表面に存在する水酸基、或いはプラスチック微球体4の表面に形成されたチタン酸化物層の表面の水酸基と水素結合することにより水素結合体5を形成する。

【0031】最後に水素結合体5を加熱処理することにより、水素結合体5はSi-O結合になり、強固に結合されて結合体6を形成する。こうして、プラスチック微球体の表面に有機シラン化合物による被膜が形成され、本発明の液晶表示素子用スパーサーが製造される。

【0032】この液晶表示素子用スパーサーを用いて液晶表示素子を製造するには、通常の方法が採用される。例えば、図2に示すように、先ず一對の透明基板10の対向する面にそれぞれ、絶縁膜11(例えばSiO<sub>2</sub>膜)を形成する。その後、それぞれの透明基板の絶縁膜11上に透明電極(例えばITO膜)をフォトリソグラフィによりパターンニングして形成する。

【0033】そして、それぞれの基板の透明導電膜12上にポリイミド膜等の配向膜13を形成する。このように形成した電極基板上、すなわち透明基板10の配向膜13上に、上述の液晶表示素子用スパーサー9を散布する。液晶表示素子用スパーサー9の散布密度は、50~200個/mm<sup>2</sup>が好ましい。

【0034】電極基板上に液晶表示素子用スパーサー9を散布する方法としては、液晶表示素子用スパーサー9をそのまま散布してもよいが、より均一に散布するために、アルコールを含有する水性分散媒やフロン系分散媒に分散させ、この分散液を散布し乾燥して分散媒を蒸発させるのが好ましい。

【0035】特に、最近では、フロンの規制が厳しくなり、これに代わる分散媒として水性分散媒が用いられるようになりつつあるが、特にプラスチック系のスパーサーは、水性分散媒に分散しにくい傾向がある。しかし、本発明の液晶表示素子用スパーサーは、特にアルコールを含有する水性分散媒でも良好に分散する。

【0036】その後、この電極基板をスパーサーを介して対向配置し、その周辺をシール剤14によりシールし、その間隙に液晶8を注入し注入口を封止することに

より液晶セルを作製する。得られた液晶セルに適当な配線を施すことにより、液晶表示素子15を製造する。

#### 【0037】

【作用】本発明に使用するプラスチック微球体は、エチレン性不飽和基を有する単量体を重合させて得られ、二個以上のエチレン性不飽和基を有する単量体を構成成分として少なくとも5重量%含有し、その表面には親水性の基が多いため、プラスチック微球体の表面には結合水及びこの結合水に由来する水酸基が多く存在している。

【0038】それゆえ、有機シラン化合物は、図1に示すように、プラスチック微球体の表面には結合水によって加水分解されて置換シラノールとなり、この置換シラノールが上記水酸基と反応することにより、プラスチック微球体の表面に容易に結合する。

【0039】よって、有機シラン化合物で処理したプラスチック微球体の表面には、有機シラン化合物のアルキル基Rが多数存在することになる。これ等のアルキル基Rはスペーサーである微球体の表面に対して垂直に立ち上がっている。したがって、スペーサーの表面付近においては、図3に示すように、このアルキル基Rが液晶8の分子を挟んだ状態となるため、液晶分子はスペーサーの表面に対して垂直に配向するものと考えられる。

【0040】特に、スペーサーをアルコールを含有する水性分散媒に分散させて電極基板上に散布するときは、スペーサーがより均一に電極基板上に散布される。その理由は、スペーサーの表面に形成された被膜のアルキル基Rと、水性分散媒中のアルコールのアルキル基との間に親和力が作用し、その結果、スペーサーの表面がアルコールの分子で覆われた状態となり、親和性が発現し、水性分散媒に分散しやすくなるからであると考えられる。

#### 【0041】

【実施例】次に、本発明を実施例及び比較例を挙げて説明する。

##### 実施例1

ドデシルトリエトキシシラン0.1gをヘキサン100mlに溶解し、これにテトラメチロールメタントリアクリレート30重量部及びジビニルベンゼン70重量部を重合して得られた架橋高分子からなるスペーサー粒子（平均粒径8.36 $\mu$ m、標準偏差0.33 $\mu$ m）10gを浸漬した。この混合液を、45℃の水浴中で攪拌しながら1時間加温した後濾過した。得られたスペーサー粒子を140℃の乾燥器中で1時間加熱することにより、有機シラン化合物による被膜を表面に有する液晶表示素子用スペーサーを得た。

【0042】また、一対の透明ガラス基板（300mm×300mm）の一面、にそれぞれCVD法によりSiO<sub>2</sub>膜を蒸着した。その後、一方のガラス基板のSiO<sub>2</sub>膜上に透明電極膜ITOをスパッタリング法にて全面に形成した。他方のガラス基板のSiO<sub>2</sub>膜上に透明電極膜ITOを通常のフォトリソグラフィによりパターンニ

グを行った。

【0043】上記両方のガラス基板のITO膜上に、オフセット法によりポリイミド中間体LP-64（東レ社製）を印刷し、280℃で2時間焼成することによりポリイミド配向膜を形成した。その後、このポリイミド配向膜と液晶分子とが接したときに、この液晶分子のツイスト角が240°となるような方向に、配向膜のラビングを行った。

【0044】このようにして得られた電極基板上に、前記の液晶表示素子用スペーサーを、120個/mm<sup>2</sup>の密度で散布した後、このガラス基板の周縁部にシール印刷を行った。シール剤としては一液型エポキシ樹脂（三井東圧化学社製のストラクトボンド）を用いた。

【0045】こうして準備された二枚の電極基板を各々の対向するシール印刷部分が接するようにして密着させて貼り合わせ、その後シール剤を180℃で1時間加熱加圧することにより硬化させた。次いで、常法により液晶を上記電極基板のセルの間に注入することによりSTN液晶セルを作成した。

【0046】得られた液晶セルを用いた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の異常配向に基づく明点及び暗点（ディスクリネーション線）が全く観察されなかった。したがって、液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の垂直配向が起こっていることがわかる。

#### 【0047】実施例2

ドデシルトリエトキシシラン0.1gをヘキサン100mlに溶解し、これにテトラメチロールメタントリアクリレート30重量部及びジビニルベンゼン70重量部を重合して得られた架橋高分子からなるスペーサー粒子（平均粒径8.36 $\mu$ m、標準偏差0.33 $\mu$ m）10gを浸漬した。この混合液を、45℃の水浴中で攪拌しながら1時間加温した後濾過した。得られたスペーサー粒子を140℃の乾燥器中で1時間加熱することにより、有機シラン化合物による被膜を表面に有する液晶表示素子用スペーサーを得た。それ以外は、実施例1と同様に行った。

【0048】得られた液晶セルを用いた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の異常配向に基づく明点及び暗点（ディスクリネーション線）が全く観察されなかった。したがって、液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の垂直配向が起こっていることがわかる。

#### 【0049】実施例3

エチルトリメトキシシラン0.2g及びオクタデシルトリエトキシシラン0.2gを、エタノール/水混合溶剤（容量比9/1）50mlに溶解し、これにジベンタエリスリトールヘキサアクリレート50重量部及びジビニ

ルベンゼン50重量部を重合して得られた架橋高分子からなるスペーサー粒子(平均粒径6.48 $\mu\text{m}$ 、標準偏差0.36 $\mu\text{m}$ )10gを浸漬した。この混合液を、55℃の水浴中で攪拌しながら1時間加熱した後濾過した。得られたスペーサー粒子を120℃の乾燥器中で1時間加熱することにより、有機シラン化合物による被膜を表面に有する液晶表示素子用スペーサーを得た。

【0050】この液晶表示素子用スペーサーをエタノール/水混合分散媒(容量比9/1)に分散させ、この分散液を噴霧式スペーサー散布器により、120個/ $\text{mm}^2$ の密度で前記の処理されたガラス基板上に散布した。それ以外は、実施例1と同様に行った。

【0051】得られた液晶セルを用いた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の異常配向に基づく明点及び暗点(ディスクリネーション線)が全く観察されなかった。したがって、液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の垂直配向が起こっていることがわかる。

#### 【0052】実施例4

実施例3で用いたエチルトリメトキシシラン0.2g及びオクタデシルトリメトキシシラン0.2gに代えて、プロピルトリエトキシシラン0.2g及びドデシルトリエトキシシラン0.2gを用いた。それ以外は実施例3と同様にして液晶セルを作成した。

【0053】得られた液晶セルを用いた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の異常配向に基づく明点及び暗点(ディスクリネーション線)が全く観察されなかった。したがって、液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の垂直配向が起こっていることがわかる。

#### 【0054】実施例5

実施例1で用いたエチルトリメトキシシラン0.2g及びオクタデシルトリメトキシシラン0.2gに代えて、オクチルトリプロポキシシラン0.5gを用いた。それ以外は実施例1と同様にして液晶セルを作成した。

【0055】得られた液晶セルを用いた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の異常配向に基づく明点及び暗点(ディスクリネーション線)が全く観察されなかった。したがって、液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の垂直配向が起こっていることがわかる。

#### 【0056】実施例6

テトラブトキシチタン0.35gを50mlのn-ヘキサンに溶解させて溶液を調製し、この溶液に実施例1で使用したスペーサー粒子を加え、よく攪拌した後、n-ヘキサンを蒸発させた。その後、80℃で1時間加熱処理し、次いで、これを乳鉢を用いて十分に粉砕すること

により、チタン酸化物層が表面に形成されたスペーサー粒子を作成した。このチタン酸化物層が表面に形成されたスペーサー粒子を用いたこと以外は、実施例1と同様にして液晶表示素子用スペーサーを調製し、STN液晶セルを作成した。

【0057】得られた液晶セルを用いた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の異常配向に基づく明点及び暗点(ディスクリネーション線)が全く観察されなかった。したがって、液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の垂直配向が起こっていることがわかる。

#### 【0058】比較例1

実施例1において、架橋高分子からなるスペーサー粒子を、有機シラン化合物で処理しなかった。それ以外は実施例1と同様にして液晶表示素子用スペーサーを調製し、STN液晶セルを作成した。

【0059】得られた液晶セルを用いた液晶表示素子は、点灯作動時に明点の存在が認められた。液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の異常配向に基づく明点及び暗点(ディスクリネーション線)が多数観察された。したがって、液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の垂直配向が殆ど起こっていないことがわかる。

#### 【0060】比較例2

実施例2において、架橋高分子からなるスペーサー粒子を、有機シラン化合物で処理しなかった。それ以外は実施例1と同様にして液晶表示素子用スペーサーを調製し、STN液晶セルを作成した。

【0061】得られた液晶セルを用いた液晶表示素子は、点灯作動時に明点の存在が認められた。液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の異常配向に基づく明点及び暗点(ディスクリネーション線)が多数観察された。したがって、液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の垂直配向が殆ど起こっていないことがわかる。

#### 【0062】比較例3

実施例1で用いたエチルトリメトキシシラン0.2g及びオクタデシルトリメトキシシラン0.2gに代えて、アミノプロピルトリエトキシシラン0.2gを用いた。それ以外は実施例1と同様にして液晶セルを作成した。

【0063】得られた液晶セルを用いた液晶表示素子は、点灯作動時に明点の存在が認められた。液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の異常配向に基づく明点及び暗点(ディスクリネーション線)が多数観察された。したがって、液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面での液晶分子の垂直配向が殆ど起こっていないことがわかる。

#### 【0064】

【発明の効果】上述の通り、本発明の液晶表示素子用ス

11

ペーサーを用いると、液晶分子を垂直配向させることができるので、液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面における液晶分子の異常配向を防止することができる。したがって、この液晶表示素子用スペーサーを用いた液晶表示素子は、点灯作動時に明点、暗点（ディスクリネーション線）が全く発生せず、優れた表示品質を有する。

【0065】特に、本発明の液晶表示素子用スペーサーを、アルコールを含有する水性分散媒に分散させて電極基板上に散布すると、より均一にスペーサーを電極基板上に形成することができ、非常に優れた表示品質を有する液晶表示素子を得ることができる。そして、この水性分散媒はフロン系分散媒に比べ無害であるため、液晶表示素子の製造上有利である。

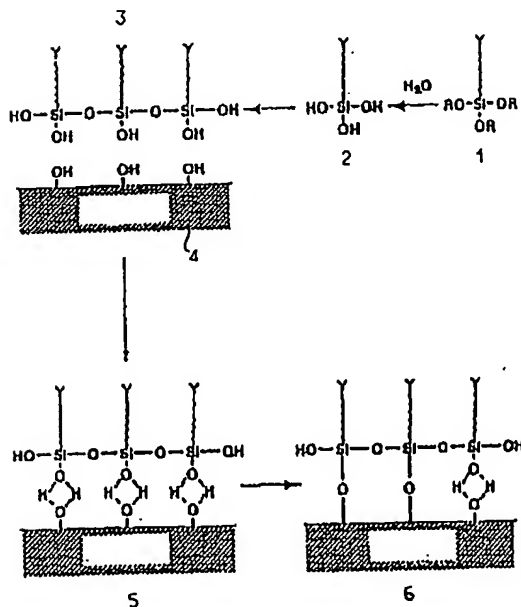
【0066】

【図面の簡単な説明】

【図1】プラスチック微球体の表面に有機シラン化合物による被膜が形成される過程を示す模式図である。

【図2】本発明の液晶表示素子の要部断面図である。

【図1】



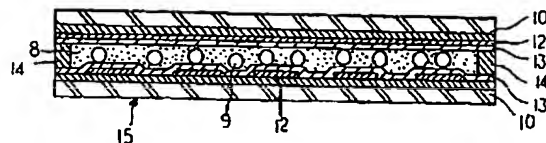
12

【図3】液晶分子と液晶表示素子用スペーサーとの界面における、液晶分子の垂直配向する機構を示す説明図である。

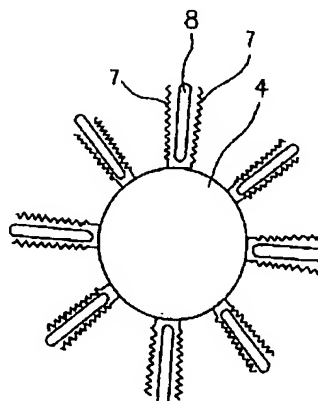
【符号の説明】

- 1 シランカップリング剤
- 2 置換シラノール
- 3 縮合体
- 4 プラスチック微球体
- 5 水素結合体
- 6 結合体
- 7 有機シラン化合物による被膜のアルキル基
- 8 液晶分子
- 9 液晶表示素子用スペーサー
- 10 透明基板
- 11 絶縁膜
- 12 透明導電膜
- 13 配向膜
- 14 シール剤
- 15 液晶表示素子

【図2】



【図3】





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**